

**К.В. ЛИХНИЦКИЙ, В.В. КРЮКОВ**, канд. хим. наук,

**В.И. ЛЫСИН**, канд. хим. наук,

**В.З. БАРСУКОВ**, докт. хим. наук, КНУТД, г. Киев

## **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГРАФИТОВ ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ ОЧИСТКИ ЗАВАЛЬЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

З метою створення високоефективних енергогенеруючих пристроїв досліджені електрохімічні властивості стандартних та доочищених в КНУТД деяких графітів Заваллівського родовища в якості активних матеріалів Li-іонних акумуляторів. Для підвищення електрохімічних характеристик таких матеріалів була розроблена технологія доочистки графітів хімічними методами до величини зольного залишку нижчого за 0,1 %. Це дало можливість підвищити питому електричну ємність та стабільність циклювання електродних матеріалів на основі графітів до значень, що відповідають світовим стандартам.

The electrochemical properties of purified by KNUTD some Zavalye graphites as active materials for Li-ion batteries were investigated with the purpose to create the high efficient power sources. The technology of graphite purification by the chemical methods to the ash lower then 0.1 % was developed in order to improve the electrochemical characteristics of such materials. It has allowed to increase up to the world-wide standards the specific electrical capacity and to stabilize the cycling performance of graphite base electrode materials for Li-ion application.

### **Введение.**

Химически очищенный натуральный чешуйчатый графит обычно получают с уровнем чистоты 99.5 – 99.8 %. Подобные материалы вырабатываются в таких странах как Китай, Бразилия, Украина и т.д. Однако недостаточно высокое качество и стабильность параметров конечного продукта препятствуют широкому использованию химически очищенного графита в высокотехнологических устройствах, таких как литий-ионные аккумуляторы (ЛИА), топливные элементы, электрохимические конденсаторы и т.п.

Для повышения эксплуатационных свойств чешуйчатых графитов была предложена методика двухступенчатой очистки графитов, которая включала в себя первую стадию химической обработки кислотами (HCl, HF, HNO<sub>3</sub> или их смесями) с последующей среднетемпературной обработкой с Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Эксплуатационные характеристики графита обусловлены как его физико-химическими свойствами, так и технологическими режимами предварительной обработки.

При изготовлении отрицательных электродов для ЛИА существенным является не только количество примесей, но и их электрохимические свойства, то есть способность оказывать влияние на поведение электрода при длительном циклировании. Ставилась задача определить – каким образом электрохимические характеристики графитов зависят от способа дополнительной химической очистки.

### **Экспериментальная часть.**

В качестве объектов исследований были выбраны стандартные графиты производства Завальевского графитового комбината (ЗГК) марок ГЛ-1 и ЭУЗ-М, а также доочищенный в КНУТД графит марки ГЛ-1, обработанный смесью  $\text{HCl} + \text{HF}$  (ГЛ-1А) и смесью  $\text{HCl} + \text{HNO}_3$  (ГЛ-1Б) с последующей среднетемпературной щелочной обработкой при  $t = 900^\circ\text{C}$ . В качестве стандартного контрольного образца при испытаниях использовался графит марки LBG-73 фирмы Superior Graphite Co. Из графитов отсеивались фракции с размером частиц от 25 до 55 мкм, которые использовались для электрохимических испытаний. Электроды состояли из 92 % графита соответствующего типа, 8 % связующего – полифинилиденфторида (ПВДФ) производства Kureha Co. и медного токового коллектора толщиной 20 мкм (Nohsen Corp. (Japan)). Количество активной массы на отрицательном электроде составляло  $10 \pm 1 \text{ мг/см}^2$ . Толщина слоя активной массы после прокатывания через вальцы – 80 мкм. Плотность графитового слоя  $1.4 - 1.6 \text{ г/см}^3$ . Полуэлементы с литиевым электродом типоразмера 2016 собирали с использованием электродов с рабочей площадью поверхности  $2 \text{ см}^2$ , полипропиленового сепаратора (Celgard), электролита LP-71 (Merck). Все элементы собирались в аргоновом боксе (MBraun, USA) с содержанием воды и кислорода не выше 2 ppm. Испытания проводились в гальваностатическом режиме на 32-канальном батарейном тестере MSTAT (Arbin Instruments, USA). Электроды циклировались в диапазоне потенциалов 0.01 – 1.50 В против литиевого электрода в режимах C/20 (первые 3 формировочных цикла), а затем C/15 (при последующем циклировании), где C – теоретическая емкость графитового электрода, отвечающая удельной теоретической емкости  $Q_T = 372 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$ .

### **Результаты и их обсуждение.**

Из сопоставления данных рисунка и таблицы можно сделать совершенно очевидный вывод, что чем более чистым является графит, тем лучше по-

ведение графитов при циклировании. С этой точки зрения графит LBG-73 производства Superior Graphite Co. (зольность – 0.1 %) показывает более высокую емкость (кривая 1), крайне неудовлетворительные характеристики у ГЛ-1 (кривая 5), серийный графит ЭУЗ-М, с зольностью 0.34 % имеет более или менее приемлемые начальные характеристики и удовлетворительное поведение при циклировании (кривая 3).

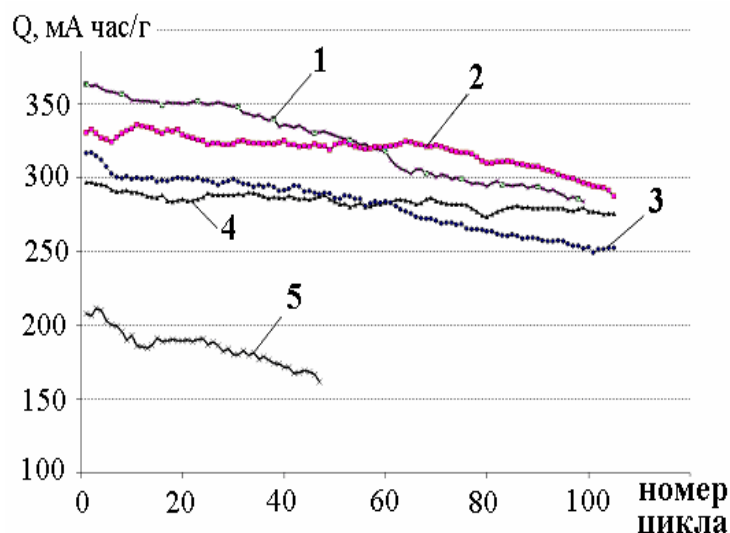


Рисунок – Зависимость удельной емкости от количества заряд-разрядных циклов в режиме C/15 для графитов различных марок:

1 – LBG-73; 2 – ГЛ-1Б; 3 – ЭУЗМ; 4 – ГЛ-1А; 5 – ГЛ-1.

Наличие в графитах примесей, которые со временем переходят из твердой фазы в раствор, а потом, осаждаясь при заряде-разряде на поверхности электродов, могут блокировать, а иногда и химически отравлять часть поверхности, вызывает ухудшение емкостных и поляризационных характеристик при длительном циклировании.

Таблица

Зольность и потеря емкости для графитов разных марок

Марка графита, Производитель	Зольность, %	Потеря Q после 1-го цикла, %	Потеря Q после 10-го цикла, %
LBG-73 (SGC, USA)	0,10	7 – 8	3 – 5
ЭУЗ-М (ZGK, Ukraine)	0,34	6 – 7	6 – 8
ГЛ-1 (ZGK, Ukraine)	8 -13	14 – 16	28 – 45
ГЛ-1А (КНУТД)	0,16	8 – 11	3 – 5
ГЛ-1Б (КНУТД)	0,10	8 – 11	3 – 5

Несомненно, что существенное влияние на стабильность электрохимических свойств может оказывать элементный состав конкретных примесей. Этим, вероятно, и можно объяснить то обстоятельство, что графиты, полученные с использованием  $\text{HNO}_3$  (кривая 2), обладают более высокой зарядной и разрядной ёмкостью, чем образцы, для очистки которых использовали  $\text{HF}$  (кривая 4).

### **Вывод.**

Изучены основные электрохимические характеристики стандартных графитов производства ЗГК, а также доочищенных в КНУТД графитов. Показана возможность использования доочищенных графитов в качестве активных материалов для литий-ионного аккумулятора.

### **Благодарность.**

Авторы благодарны компании Superior Graphite Co. (Чикаго, США) за предоставление контрольных образцов графитов для испытаний, а также IPR программе и Научно-технологическому Центру в Украине (НТЦУ) за финансовую поддержку данных исследований в рамках проекта Р-154.

*Поступила в редколлегию 09.04.08*